



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 44 02 943 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 44 02 943.8  
㉑ Anmeldetag: 1. 2. 94  
㉒ Offenlegungstag: 3. 8. 95

㉓ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 08 L 23/10  
C 08 L 23/26  
C 08 J 3/20  
C 08 F 255/02  
B 29 B 7/48  
F 16 J 15/52  
// (C08L 23/10,23:12,  
23:14,53:00) (C08L  
23/26,23:06) C08J  
3/24, C08K 5/54, C08L  
51:06 (C08F 255/02,  
230:08) B29D 23:22

DE 44 02 943 A 1

㉗ Anmelder:  
Bernhard Rustige GmbH & Co KG, 28195 Bremen, DE

㉘ Vertreter:  
Grießbach, D., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Haecker, W.,  
Dipl.-Phys.; Böhme, U., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Beck,  
J., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Wößner, G., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 70182 Stuttgart

㉙ Erfinder:  
Fritz, Hans-Gerhard, Prof. Dr.-Ing., 73086 Utingen,  
DE; Anderlik, Rainer, 69121 Heidelberg, DE; Thumm,  
Christiane, 79639 Grenzach-Wyhlen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉚ Polymerwerkstoff

㉛ Es wird bei einem Polymerwerkstoff mit einer über Silangruppen vernetzten Polyethylenkomponente zur Sicherstellung einer kostengünstigen Herstellung des Werkstoffes in einer hochflexiblen, thermoplastisch verarbeitbaren Form vorgeschlagen, daß der Polymerwerkstoff ein thermoplastischer, zweiphasiger Polymerwerkstoff mit einer kontinuierlichen, fließfähigen Polypropylenmatrixkomponente (A) ist, in welcher die vernetzte Polyethylenkomponente (B) mikrodispers verteilt ist, daß die Polyethylenkomponente (B) ein VLDPE-Polymer mit einer Dichte  $\rho_{20^\circ\text{C}}$  im Bereich von 0,88 bis 0,91 g/cm<sup>3</sup> und/oder ein ULDPE-Polymer mit einer Dichte  $\rho_{20^\circ\text{C}}$  von 0,85 bis 0,88 g/cm<sup>3</sup> umfaßt, und daß der Anteil der Polypropylenmatrixkomponente (A) weniger als 65 Gew.-% und der Anteil der Polyethylenkomponente (B) mindestens 20 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf den Gesamtpolymergehalt des zweiphasigen Polymerwerkstoffes.

DE 44 02 943 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Polymerwerkstoff mit einer über Silangruppen vernetzten Polyethylenkomponente.

5 Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Polymerwerkstoffe.

Flexible zweiphasige thermoplastische Polymerwerkstoffe werden heute in einer Vielzahl von technischen Anwendungen eingesetzt, in denen typische Gummiwerkstoffe aus Gründen der eingeschränkten Wiederverwertbarkeit oder aufgrund der aufwendigeren Produktionstechnik vom Rohstoff zum Fertigteil verdrängt werden. Beispielhafte Formteile sind Faltenbälge, Dicht- oder andere Funktionsprofile, oder Manschetten aus solchen thermoplastischen Elastomeren.

10 Für viele Massenartikel von flexiblen Schläuchen über Kabelisierungen bis hin zu Konsumgütern, in denen eine hohe Flexibilität von Polymermaterialien gefordert wird, kommen heute überwiegend Weich-PVC-Materialien zum Einsatz. Ein wesentlicher Nachteil dieser Materialien liegt darin begründet, daß zur Erlangung der Flexibilität mitunter erhebliche Mengen an Weichmachern zu dem Polyvinylchlorid-Basispolymer zugesetzt werden müssen. Die Diffusion der Weichmacheranteile aus dem Weich-PVC kann zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen oder beim Einsatz im Automobil zu dem sogenannten Fogging, also dem Beschlagen der Scheiben, durch austretende Weichmacher führen. Darüber hinaus erfüllt Weich-PVC in Kabelanwendungen aufgrund des niedrigen Erweichungstemperaturbereichs bestimmte Prüfkriterien nicht (z. B. Hot-Set-Test).

Andererseits sind als Kabelwerkstoffe die eingangs erwähnten silanvernetzten Polyethylene bekannt, welche auch noch bei erhöhten Temperaturen die Spezifikationen für diesen Anwendungsfall (wie etwa den Hot-Set-Test) erfüllen und außerdem keine Weichmacher enthalten (vgl. hierzu beispielsweise die DE-OSen 23 50 876, 22 55 116 und 24 06 844). Die Werkstoffklasse der silanvernetzten Polyethylene weist bei einem guten Eigenschaftsprofil allerdings den Nachteil auf, daß durch die Silanvernetzung eine dreidimensionale makromolekulare Raumnetzstruktur im Fertigteil entsteht, welche den Werkstoff nicht mehr aufschmelzbar macht. Dieser ist damit als Werkstoff nicht mehr wiederverwendbar bzw. recycelbar.

25 Darüber hinaus erweist sich die Herstellung dieses Werkstoffs, bei der auf die reaktive Extrusion zurückgegriffen wird, sowie seine Formgebung als sehr personal- und kostenintensiv.

Daneben existieren als Alternativen zu dem Weich-PVC eine Reihe weiterer flexibler und thermoplastisch verarbeitbarer Polymerwerkstoffe, welche unter dem Begriff "thermoplastische Elastomere" (TPE) zusammengefaßt sind. Nachteilig bei diesen Werkstoffen ist deren relativ hoher Preis und die mitunter ungenügende Beständigkeit gegen Chemikalien und Mineralöle.

Weitere TPE-Werkstoffe sind aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 325 573 A bekannt, wobei in Mischung neben einem Polyolefinharz eine synthetische Kautschukkomponente verwendet wird.

Nachteilig bei diesen Werkstoffen ist insbesondere deren hoher Preis.

35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen kostengünstiger herstellbaren, hochflexiblen, thermoplastisch verarbeitbaren Werkstoff zu schaffen, der die vorgenannten Nachteile der bekannten Formmassen vermeidet.

Diese Aufgabe wird ausgehend von dem eingangs genannten Polymerwerkstoff erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Polymerwerkstoff ein thermoplastischer, zweiphasiger Polymerwerkstoff mit einer kontinuierlichen, fließfähigen Polypropylenmatrixkomponente (A) ist, in welcher die Polyethylenkomponente (B) mikrodispers verteilt ist, daß die Polyethylenkomponente (B) ein VLDPE-Polymer mit einer Dichte  $\rho_{20^\circ\text{C}}$  im Bereich von 0,88 bis 0,91 g/cm<sup>3</sup> und/oder ein ULDPPE-Polymer mit einer Dichte  $\rho_{20^\circ\text{C}}$  von 0,85 bis 0,88 g/cm<sup>3</sup> umfaßt, und daß der Anteil der Polypropylenmatrixkomponente (A) weniger als 65 Gew.-% und der Anteil der Polyethylenkomponente (B) mindestens 20 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf den Gesamtpolymergehalt des zweiphasigen Polymerwerkstoffs. Die Kürzel VLDPE und ULDPPE stehen hier und im folgenden für Very Low Density Polyethylen und Ultra Low Density Polyethylen.

Die erfindungsgemäßen Polymerwerkstoffe werden mittels einer dynamischen Silanvernetzung der Polyethylenkomponente (B) im Zuge des Mischungsvorgangs der Komponenten (A) und (B) hergestellt, wobei während des Mischungs- und Vernetzungsprozesses auf die Polymere hohe Spannungen (Schub- und Normalspannungen) und Deformationsgeschwindigkeiten über eine definierte Prozeßzeit einwirken, was zu der gewünschten Dispergierung und mikrodispersen Verteilung der vernetzenden Polyethylenkomponente (B) führt ( $\rightarrow$  dynamische Silanvernetzung).

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen, elastischen Polymerwerkstoffe, die der Familie der thermoplastischen Elastomere zuzuordnen sind, weisen sehr gute Festigkeits- und Elastizitätswerte auf. Besonders wichtig ist, daß sich der erfindungsgemäße elastische Polymerwerkstoff zu Strängen glatter Oberfläche verarbeiten läßt. Darüber hinaus ist die verschwindende geringe Strangaufweitung, die dieses Material im Extrusionsprozeß zeigt, von großem Vorteil. Diese besondere Eigenschaft erlaubt nämlich die detailgetreue Herstellung von Profilen und anderen Extrudaten, welche eine komplexe Geometrie aufweisen. Von großem praktischen Nutzen, insbesondere bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Polymerwerkstoffes auf dem Gebiet der Kabelummantelung, ist dessen herausragende Wärmeformbeständigkeit. Durch die Vernetzung der Polyethylenphase wird ein ungehemmtes Quellen des erfindungsgemäßen Polymerwerkstoffes unter Einwirkung von Ölen und Chemikalien vermieden. Insgesamt zeigt der erfindungsgemäße Polymerwerkstoff eine sehr gute Chemikalienbeständigkeit. Ferner ist sein Preis aufgrund der kostengünstigen Ausgangskomponenten deutlich niedriger als bei markt gängigen TPE-Polymeren.

65 Besonders vorteilhafte Eigenschaften weist der erfindungsgemäße Polymerwerkstoff auf, wenn die Polyethylenkomponente (B) eine Molmassenverteilung  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  von 1,5 bis 3,0, vorzugsweise um 2,0 aufweist.

Bevorzugt wird ferner für optimale Eigenschaften des fertigen Werkstoffes ein Gelgehalt der Polyethylenkomponente (B) von 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 60 bis 90 Gew.-%.

Im fertigen Werkstoff soll die Polyethylenkomponente (B) bevorzugt mit einer mittleren Partikelgröße von 0,2 bis 2 µm vorliegen.

Die bevorzugten Mischungen der Komponenten (A) und (B) weisen einen Anteil der Polypropylen-Matrixkomponente (A) von 65 bis 20 Gew.-% und für die Polyolefinkomponente (B) einen Anteil von 35 bis 80% Gew., vorzugsweise 40 bis 75 Gew.-%, auf. Die Gewichtsprozentangaben sind jeweils auf das Gesamtgewicht des Polymeranteils des fertigen Polymerwerkstoffs bezogen.

Die Matrixkomponente (A) wird vorzugsweise ausgewählt aus Polypropylen-Homopolymerisat, Polypropylen-Blockcopolymerisat oder Polypropylen-Randomcopolymerisat.

Der erfindungsgemäße Polymerwerkstoff kann neben den Komponenten (A) und (B) auch weitere Polymeranteile zur Verbesserung spezieller Eigenschaften enthalten. Der erfindungsgemäße Polymerwerkstoff kann weitere Additive, insbesondere Pigmente, Füllstoffe, Farbstoffe, Metallionendesaktivatoren, Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel und gegebenenfalls Weichmacher enthalten. An dieser Stelle sei jedoch betont, daß in einer Vielzahl von Anwendungsfällen die Weichmacherkomponente entfallen kann, ohne daß dadurch unzureichende elastische Eigenschaften des erfindungsgemäßen Polymerwerkstoffes resultieren.

Die Additive werden ansonsten je nach Einsatzzweck des erfindungsgemäßen Polymerwerkstoffes zugesetzt.

Die Polyethylenkomponente (B) wird durch die Zugabe von Radikalspendern, insbesondere organischen Peroxiden, und durch Zugabe von Organosilanen, insbesondere Vinyltrimethoxysilan oder Vinyltriethoxysilan, silangepfropft. Die Silanpfropfung kann vor der Zusammenführung der Polyethylenkomponente mit der Polypropylenkomponente geschehen, jedoch auch, wie weiter unten gezeigt wird, in Gegenwart des Polypropylen, ohne daß dabei Kettenspaltungsreaktionen des Polypropylen in nennenswertem Umfang zu beobachten sind.

Bevorzugt wird der erfindungsgemäße Polymerwerkstoff dadurch erhalten, daß die silangepfropfte Polyethylen-schmelze (Komponente (B)) im Zuge des Mischprozesses mit der Polypropylen-schmelze (Matrixkomponente (A)) in einem geeigneten Mischaggregat durch Zugabe eines speziell formulierten Agens dynamisch, d. h. unter Einwirkung hoher Spannungen und Deformationsgeschwindigkeiten, vernetzt wird. Das einzusetzende Mischaggregat muß in der Lage sein, die vernetzende Polyethylenphase in eine mikrodisperse Partikelstruktur zu zerlegen und sie homogen in der Polypropylenmatrix zu verteilen.

Bei der Auswahl des Agens zur Vernetzung der silangepfropften Polyethylen-Moleküle kann auf eine Vielzahl von Vernetzungsagenzien zurückgegriffen werden, jedoch wird bevorzugt eine Mischung von für die Hydrolysereaktion der Methoxy- oder Ethoxygruppen notwendigem Wasser, gegebenenfalls Additive in Form höher-siedender Alkohole, insbesondere Glyzerin, Ethandiol und dergleichen, sowie gegebenenfalls für die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion geeignete Katalysatoren, insbesondere Organozinnverbindungen, DBTL oder Säuren und Basen, sowie gegebenenfalls Tenside als Emulgierhilfsmittel verwendet.

Bei einem besonders kostengünstigen Herstellungsverfahren kann zunächst die Polyethylenkomponente mit dem Organosilan und dem Peroxid vermischt und dann mit dem Polypropylenpulver (Matrixkomponente A) zusammengeführt werden. Diese Mischung läßt sich dann in einem Einstufenverfahren zunächst unter Mischen auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Polypropylenkomponente erwärmen, wodurch die Organosilan-Pfropfungsreaktion in Gang gesetzt wird, ohne daß hierbei unerwünschte Kettenspaltungsreaktionen beim Polypropylen auftreten. Dieses Verfahrenskonzept erfordert den Einsatz solcher organischer Peroxide, die bereits bei Temperaturen unterhalb des Kristallitschmelzpunktes der Polypropylenkomponente (A) in Peroxidradikale zerfallen und die Polyethylen-Kettenaktivierung initiieren, welche schließlich die VTMOs- oder VTEOS-Pfropfung ermöglicht. Unter Fortführung des Mischvorganges wird die Masstemperatur auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Polypropylen angehoben, das Agens zur Vernetzung der Silangruppen zugegeben und die Polyethylenkomponente (B) dynamisch vernetzt. Vor dem Austritt der Masse aus dem Mischaggregat wird die Mischung entgast, um flüchtige Reaktions-(spalt-)produkte aus dem erfindungsgemäßen Polymerwerkstoff zu extrahieren und um damit zu verhindern, daß am Extruderaustritt ein Aufschäumen des Polymerwerkstoffes erfolgt.

Dies bedeutet, daß mit verhältnismäßig einfachen Aufbereitungs- und Mischaggregaten, wie z. B. gleichsinnig drehenden Zweiwelkenknetern, der erfindungsgemäße Polymerwerkstoff in einem Einschnitt- bzw. Einstufenverfahren hergestellt werden kann. Kostspielige Kaskadensysteme sind nicht erforderlich.

Diese und weitere Vorteile der Erfindung werden im folgenden anhand der Zeichnung noch näher erläutert. Es zeigen im einzelnen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung eines einstufigen Herstellungsverfahrens für den erfindungsgemäßen flexiblen Polymerwerkstoff;

Fig. 2 einen alternativen erfindungsgemäßen Verfahrensablauf zur Herstellung des erfindungsgemäßen thermoplastischen, elastischen zweiphasigen Polymerwerkstoffes.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden 65 bis 20 Gew.-% eines Polypropylen, vorzugsweise eines Propylentyps mit niedriger Kristallinität, wie z. B. statistische Copolymere, eingesetzt. Dieses Polypropylen bildet die Matrixkomponente (A). Als weitere Komponente werden 35 bis 80 Gew.-% eines silangepfropften Polyethylen vom VLDPE- und/oder vom ULDPE-Typ verwendet oder aber entsprechende Polyethylen, in denen Organosilane miteinander polymerisiert sind. Entscheidend ist lediglich der Einsatz von Polyethylenmaterialien, welche in einem vorgegebenen Umfang vernetzbare funktionelle Organosilangruppen enthalten.

Der Organosilananteil, bezogen auf das Polyethylen, beträgt bevorzugt 0,4 bis 4 Gew.-%. Unterhalb des Anteils von 0,4 Gew.-% weisen die Polymerwerkstoffe eine ungenügende Temperaturformbeständigkeit auf. Höhere Anteile als 4 Gew.-% des Organosilananteils sind möglich, bringen allerdings kaum eine weitere Verbesserung.

Gegebenenfalls können weitere Additive wie Flammenschutzmittel, Pigmente, Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren, Metallionendesaktivatoren oder Füllstoffe zugemischt werden, je nachdem, welche zusätzlichen Eigenschaften von dem Polymerwerkstoff für einen bestimmten Anwendungszweck verlangt werden.

Die obengenannten Gewichtsteile für den Polyethylenanteil und den Polypropylenanteil beziehen sich jeweils auf die Gesamtmasse des Polymerwerkstoffes. Bei der Herstellung wird ein Schmelzegemisch aus den vorgenannten Komponenten in einem geeigneten Mischaggregat erzeugt. Durch die Zugabe von Wasser, wasserabspaltenden Chemikalien, Mineralien mit Hydratwasser, wassergefüllte Zeolithe, usw. wird die Polyethylenkomponente (B) dynamisch vernetzt, so daß eine morphologische Struktur entsteht, in der die silanvernetzte Polyethylenphase feindispers im weiterhin fließfähigen, thermoplastischen Polypropylenmaterial vorliegt. Das Polypropylenmaterial bildet hierbei die Matrix bzw. die kontinuierliche Phase, in die die silanvernetzte, feindispers bzw. mikrodispers vorliegende Polyethylenphase eingebettet ist.

Wesentlich bei der Herstellung ist, daß die Vernetzungsreaktion dynamisch, d. h. während des Mischprozesses und unter Einwirkung hoher Spannungen und Deformationsgeschwindigkeiten auf das Schmelzegemisch, stattfindet. Nur so läßt sich eine homogene Verteilung der Polyethylenphase in der Polypropylenmatrix sicherstellen. Durch die Vernetzung der feindispersen Polyethylenphase wird diese in der Polypropylen-Matrix in der feindispersen Verteilung stabilisiert. Hierdurch läßt sich eine stabile, homogene Mischung der beiden Polyethylen- und Polypropylenphasen erzielen.

Durch die Wirkung des Wassers findet, unterstützt durch ein Katalysatorsystem, wie z. B. Dibutylzinndilaurat (DBTL), eine Hydrolyse- und Kondensationsreaktion an den auf das Polyethylen aufgepfropften oder in das Polyethylen einpolymerisierten Organosilanmolekülen statt, was zu einer Vernetzung der Polyethylenmoleküle und damit zu einem Viskositätsanstieg der Polyethylenschmelze führt. Insbesondere bei hohen Polyethylenanteilen kann nur durch die anspringende Vernetzung während des Mischvorganges eine stabile Phasenmorphologie von feindispersen Polyethylen-Partikeln in der kontinuierlichen Polypropylen-Matrix erreicht werden. Durch die Vernetzungsreaktion wird die Partikelstruktur des Polyethylens fixiert und die Morphologie des an sich thermodynamisch inkompatiblen Polyethylen/Polypropylenmischs stabilisiert. Eine Teilchenvergrößerung durch Koagulation in anschließenden Verarbeitungsprozessen wird ebenfalls vermieden.

Hierin liegt einer der ganz wesentlichen Vorteile des erfindungsgemäßen thermoplastischen, elastischen Polymerwerkstoffes: der Werkstoff kann wiederholt verarbeitet werden, ohne daß seine vorteilhaften thermoplastischen und elastischen Eigenschaften hierunter leiden. Damit ergibt sich insbesondere der Vorteil der Recycelbarkeit dieses Werkstoffes.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyethylene vom VLDPE- und/oder ULDPE-Typ sollen bevorzugt eine sehr enge Molmassenverteilung aufweisen und damit nur sehr kleine Anteile an niedermolekularen Polymerketten enthalten. Die silangepfropften Polyethylene können durch reaktive Extrusion des Polyethylenrohmaterials mit Organosilanen und Radikalspendern im geeigneten Extrudersystem erzeugt werden.

Besonders geeignete Organosilantypen sind Vinyltrimethoxysilan und Vinyltriethoxysilan. Daneben sind selbstverständlich auch andere Organosilane geeignet.

Als Radikalspender, die die Polyethylen-Kettenaktivierung und die Silanpfropfungsreaktion initiieren, sind eine Vielzahl organischer Peroxide geeignet, bei denen der Peroxidzerfall oberhalb der Erweichungstemperatur des verwendeten Polyethylens einsetzt.

Besonders bevorzugt sind in einem Verfahren gemäß Fig. 2 Peroxide, die frühstartend sind und insbesondere im Temperaturbereich von 100 bis 140°C einen zufriedenstellenden Reaktionsumsatz der Pfropfreaktion garantieren. Die Wahl des Temperaturbereichs von ca. 100 bis 140°C für die Pfropfreaktion stellt sicher, daß Nebenreaktionen der als Feststoffpartikeln vorliegenden Polypropylenanteile weitgehend ausgeschlossen bleiben.

Als weitere geeignete Radikalspender haben sich die Peroxide Dicumylperoxid (DCUP) und Dimethylhexant-butylperoxid (DHBP) für Verfahren gemäß Fig. 1 erwiesen.

Die Silanpfropfung des ULDPE- oder VLDPE-Rohmaterials kann außer in gleichsinnig drehenden, dichtkämmernden Zweischnellenextrudern auch in weiteren geeigneten Mischaggregaten erfolgen, die eine ausreichende Mischgüte zwischen Reaktionschemikalien und Polymerschmelze gewährleisten, wie etwa beheizbare Innenmischer.

Die Polyethylenkomponente (B) kann nach der erfolgten Silanpfropfung zusammen mit der Polypropylenkomponente (A) einem geeigneten Reaktionsextruder zudosiert werden. Vorzugsweise wird ein gleichsinnig drehender, dichtkämmernder Zweischnellenextruder eingesetzt. Weitere geeignete Extrudersysteme stellen das unter dem Namen Buss-Ko-Kneter vertriebene Mischgerät oder Schneckenmaschinen mit ausreichend hoher Misch- und Homogenisierungsgüte dar.

Die beiden Komponenten (A) und (B) werden zusammen aufgeschmolzen, bevor über eine Öffnung im Extrudersystem die zur Vernetzung des silangepfropften Polyethylenmaterials benötigte Wassermenge in den Reaktionsapparat eingespritzt wird. Die Vernetzung des silangepfropften Polyethylenmaterials erfolgt über eine Hydrolyse- und Kondensationsreaktion. Zur Verkürzung der Reaktionszeit empfiehlt sich die Zugabe eines Vernetzungskatalysators, wie etwa Dibutylzinndilaurat (DBTL) oder Zinnoktoat. Dieser Vernetzungskatalysator kann in der zudosierten Flüssigkeit emulgiert sein. Weiterhin kann die im Mischaggregat stattfindende Vernetzungsreaktion durch die Zugabe von weiteren Agenzien katalysiert werden, die den pH-Wert der Vernetzerlösung in den sauren oder alkalischen Bereich verschieben. Solche geeigneten Stoffe können organische Säuren oder Amine darstellen.

Ebenso kann das Vernetzungsergebnis durch die Zugabe höhersiedender Alkohole verbessert werden, wie z. B. Glycerin oder Ethandiol oder dergleichen, welche die Verträglichkeit der polaren wasserhaltigen Vernetzeremulsion mit der unpolaren Polymerschmelze erhöhen und gegebenenfalls den Dampfdruck im Mischaggregat reduzieren.

Die selektive Vernetzungsreaktion des silangepfropften ULDPE- und/oder VLDPE-Materials findet während des Misch- und Dispergierprozesses im Reaktionsaggregat statt. Die Vernetzungsreaktion wird mindestens so lange weitergeführt, bis durch die Vernetzung der Polyethylenphase eine Fixierung der Partikelmorphologie erfolgt ist, so daß eine Koagulation diskreter Partikeln ausgeschlossen werden kann. Angestrebt werden für die

jeweiligen Polyethylenkomponenten in den meisten Fällen jedoch möglichst hohe Gelgehalte. Die erzielbaren Höchstwerte hängen allerdings noch von den Strukturparametern der ausgewählten Polyethylentypen ab. Je nach Polyethylenstruktur lassen sich Gelgehalte zwischen 60% und 95% realisieren. Hohe Gelgehalte und Vernetzungsgrade steigern in vorteilhafter Weise die Elastizität und das Rückstellvermögen der erfindungsgemäßen Polymerwerkstoffe.

Bei der Durchführung der Vernetzungsreaktion im bevorzugten Mischaggregat in Form eines gleichsinnig drehenden, dichtkämmernden Zweischneckenextruders werden flüchtige Bestandteile über eine Vakuumentgasung der Polymerschmelze entzogen. Danach kann die Polymerschmelze abgekühlt und granuliert werden und steht für weitere Verarbeitungsprozesse zu Halbzeugen und Formteilen zur Verfügung.

Abb. 1 zeigt ein besonders günstiges, weil einstufiges Herstellungsverfahren für einen flexiblen Polymerwerkstoff der erfindungsgemäßen Art anhand eines Extruderblockschemas. Dem hier verwendeten gleichsinnig drehenden, dichtkämmernden Zweischneckenextruder wird über einen Trichter das Polyethylen-Rohmaterial, beispielsweise in Granulatform, zugeführt. Dem Reaktionsextruder wird stromabwärts das Pfropfpolymerisationsgemisch zugeführt, welches aus Organosilan und Peroxid besteht.

Die jeweiligen Produkte können der vorstehend aufgeführten Typenzusammenstellung entnommen werden. Der sich an diese Zudosierstelle anschließende Extruderabschnitt dient als Reaktionsstrecke für die Silanpfropfungsreaktion, nach deren Abschluß das Polypropylenmaterial zusammen mit einem Thermostabilisator mittels eines Seitenstromdosierers zudosiert wird. Nach einer Mischstrecke, in der eine mischtechnische Homogenisierung der beiden Polymerschmelzen erfolgt, wird die Vernetzung der Polyethylenmoleküle über kovalente Si-O-Si-Bindungen durch die Zugabe der wasserhaltigen Vernetzerlösung initiiert. Unmittelbar vor und während der Vernetzungsreaktion wird die silangepfropfte Polyethylenkomponente unter den über ein definiertes Zeitintervall einwirkenden, hohen Spannungen und Deformationsgeschwindigkeiten in eine mikrodisperse Phasenstruktur überführt, d. h. die Komponente (B) liegt in der erfindungsgemäßen Polymerwerkstoff in Form kleinster diskreter Partikeln in der kontinuierlichen Polypropylenmatrix vor. Nach Abschluß der Vernetzungsreaktion werden entstandene flüchtige Bestandteile der Schmelze über eine Vakuumentgasung entzogen. Der austretende flexible schmelzflüssige Polymerwerkstoff wird granuliert und steht dann für die weitere Verarbeitung zur Verfügung.

Abb. 2 zeigt eine weitere vorteilhafte Verfahrensvariante, bei der das Polyethylenmaterial mit der Pfropfungslösung, bestehend aus Peroxid und Organosilan, gesondert vermischt wird (Parametermisch- bzw. Eindiffusionszeit) und dann zusammen mit einem Polypropylenpulver in einen Zweischneckenextruder der vorstehend beschriebenen Art gravimetrisch eindosiert wird.

Hervorzuheben ist, daß das ULDPE- und/oder VLDPE-Granulat in einem dicht verschlossenen Mischer mit den Reaktionschemikalien für die Silanpfropfungsreaktion etwa 10 bis 60 min, vorzugsweise 30 bis 60 min, so lange bei Raumtemperatur gemischt wird, bis die flüssigen Reaktionschemikalien vollständig in die Polyethylengranulatkörner eindiffundiert sind. Die so gequollenen Polyethylengranulatkörner werden zusammen mit Polypropylenpulver bzw. Polypropylengries in den Trichter eines gleichsinnig drehenden, dichtkämmernden Zweischneckenextruders eingegeben (vgl. Fig. 2). In der Zone A erfolgt die Aufschmelzung der Polyethylenkomponente, deren Schmelzpunkt typabhängig zwischen 60° und 100°C liegt. Die Polypropylenkomponente wird bei der in dieser Zone herrschenden Temperatur nicht aufgeschmolzen, sondern lediglich wie ein Füllstoff in der Polyethylenschmelze verteilt. In der nachfolgenden Zone B können gegebenenfalls Füllstoffe und Verdünnungsmittel zugegeben werden. Durch eine daran anschließende Temperaturerhöhung der Polyethylenschmelze kann nun die Silanpfropfungsreaktion durch den beginnenden Zerfall organischer Peroxide in Zone C eingeleitet werden. Wesentlich für den Erfolg dieses Verfahrensschrittes ist die Verwendung eines organischen Peroxides, dessen Zerfall in Radikale deutlich unterhalb der Schmelztemperatur des Polypropylens eintritt. Durch die Verwendung eines frühstartenden Peroxids wird gewährleistet, daß die Silanpfropfungsreaktion am Ende der Zone C zum größten Teil abgeschlossen ist. Geeignete Peroxide sind zum Beispiel Dibenzoylperoxid, Di-(2,4-Dichlorbenzoyl)-peroxid, t-Butylperoxy-(2-ethylhexyl)-carbonat, t-Butylperbenzoat oder andere Peroxide, deren die Radikalbildung charakterisierende Zerfallshalbwertszeit bei 150°C deutlich kleiner als eine Minute ist, und die im Organosilan bei Raumtemperatur löslich sind oder als Flüssigkeiten mit Organosilan mischbar sind, so daß eine gute Absorptionaufnahme der Reaktionschemikalien durch das Polyethylengranulat oder Polyethylenpulver möglich ist.

Durch diese Verfahrensweise kann erstmalig im Gemisch mit Polypropylen die durch Peroxidradikale initiierte Silanpfropfungsreaktion erfolgen, ohne daß die schädliche Nebenreaktion der Kettenspaltung von Polypropylenmolekülen auftritt. Das als Feststoffpartikeln im Pfropfungsschritt vorliegende Polypropylenpulver bleibt von den ablaufenden Reaktionen weitgehend unberührt.

In der Zone D gemäß Fig. 2 wird die Temperatur im Extruder angehoben, so daß die Polypropylenkomponente ebenfalls aufgeschmolzen und mit dem silangepfropften Polyethylen intensiv vermischt werden kann. Danach schließt sich in gewohnter Weise die durch die Injektion des wasserhaltigen Vernetzungsgemisches initiierte dynamische Vernetzungsreaktion an. In den Zonen F und G erfolgt die Entgasung der Polymerschmelze und der Druckaufbau zur Überwindung des Werkzeugwiderstandes, wie zuvor beschrieben.

#### Beispielhafte Formmassen

Tabelle 1 listet die Zusammensetzung und die Eigenschaften unvernetzter Referenzmaterialien auf. Die Werkstoffe Nr. 1 und Nr. 2 repräsentieren erfindungsgemäße, dynamisch vernetzte Formmassen, die einen Polyethylenanteil von etwa 60 Gew.-% aufweisen. Die genaue Zusammensetzung ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die Mengenanteile an Wasser und höhersiedenden Alkoholen gehen nicht in die Materialzusammensetzung mit ein, da diese Stoffe wieder über die Schmelzeentgasung dem Polymer entzogen werden. Geeignete Dosiermen-

gen der Vernetzeremulsion (Wasser, Alkohole, Katalysator, Emulgator) liegen im Bereich von 5 bis 50 g/kg TPE.

Die Ergebnisse der Zugprüfung zeigen, daß durch die erfindungsgemäße Vorgehensweise der dynamischen Silanvernetzung der Polyethylenkomponente ein enormer Festigkeitsanstieg im Vergleich zur entsprechenden Referenzprobe eintritt. Beim Vergleich der Werkstoffmaterialien Nrn. 1 und 3 beträgt bei gleicher Grundpolymerzusammensetzung der Festigkeitsanstieg durch die erfindungsgemäße Vorgehensweise 5,8 N/mm<sup>2</sup> oder, bezogen auf das Referenzmaterial, eine etwa 61%ige Steigerung.

Erwartungsgemäß sinken die Werte der Reißdehnung beim vernetzten Material ab. Beim Vergleich der komplexen Viskositätsdaten weist der Polymerwerkstoff Nr. 1 eine um den Faktor 3 höheren komplexen Viskositätswert als der Referenzwerkstoff Nr. 3 auf. Dennoch läßt sich der Polymerwerkstoff Nr. 1 im Extrusionsversuch zu Strängen mit sehr glatter Oberfläche ausformen. Bemerkenswert ist die verschwindend geringe Strangaufweitung, die dieses Material beim Extrusionsprozeß zeigt. Die geringe Strangaufweitung ist von Vorteil, insbesondere wenn Profile komplexer Geometrie und/oder hoher Maßhaltigkeit hergestellt werden sollen.

Von hohem praktischen Nutzen, z. B. bei der Verwendung als Kabelummantelungsmaterialien, ist die überlegene Wärmeformbeständigkeit des dynamisch vernetzten Polymerwerkstoffs Nr. 1 im Vergleich zur unvernetzten Referenzprobe Nr. 3. Die unvernetzte Referenzprobe Nr. 3 weist bei einer Temperatur von 60°C und einem Dehnwert von 250% lediglich noch einen Spannungswert von 1,2 N/mm<sup>2</sup> auf. Bei Temperaturen von 100 und 130°C schmolz der Prüfkörper. Der dynamisch vernetzte Polymerwerkstoff Nr. 1 erzielt selbst bei einer Temperatur von 130°C noch einen bemerkenswerten hohen Spannungswert von 2,5 N/mm<sup>2</sup> bei 250% Dehnung und erschließt damit Anwendungsbereiche, die physikalisch gemischten Polyethylen/Polypropylenblends ähnlicher Zusammensetzung und Weich-PVC-Werkstoffen bisher vorenthalten blieben.

Die Härte der dynamisch vernetzten Werkstoffmaterialien Nr. 1 und Nr. 2 liegt erwartungsgemäß höher als bei den unvernetzten Referenzmaterialien Nrn. 3 und 4. Durch die Vernetzung der Polyethylenphase wird ein ungehemmtes Quellen der Polymermischung vermieden. Die Gewichtsquellung beträgt beim Material Nr. 1 lediglich 225%, während das Referenzmaterial Nr. 3 fast vollständig im Prüföl aufgelöst wird. Durch die Verwendung höherkristalliner Polypropylenarten und höherer Mengenanteile der Pfpfungsreagenzien kann der Quellwert bei Bedarf noch erheblich weiter reduziert werden.

Bei einer Abwägung der Verfahrensführungen gemäß Fig. 1 und Fig. 2 ist als Vorteil der Verfahrensweise der Fig. 2 herauszustellen, daß sich durch eine einstufige Verfahrensweise eine deutliche Reduktion der Produktionskosten durch die Einsparung eines zweiten Extruders ergibt bzw. sich die Extruderlänge verkürzen läßt. Durch den in Fig. 2 dargestellten Mischprozeß, in dem das Polyethylengranulat in einem Mischer mit den Pfpfungschemikalien für die Silanpfpfungsreaktion gequollen wird, ergibt sich zudem eine homogenere Pfpfungsreaktion, in der weniger Peroxidvernetzungsstellen als nach der Verfahrensweise gemäß Fig. 1 mit Flüssigdosierung der Pfpfungsreagenzien entstehen.

Tabelle 1

Versuchswerkstoffe	1	2	3	4
PP-Komponente	stat. Copolymer Vestolen P8400 Hüls AG, 40 Teile	Blockco- polymer PPH 1022 Hoechst AG, 40 Teile	stat. Copolymer Vestolen P8400 Hüls AG, 40 Teile	Blockco- polymer PPH 1022 Hoechst AG, 40 Teile
PE-Komponente	Ultra Low Density Polyethylen (ULDPE) 60 Teile	Ultra Low Density Polyethylen (ULDPE) 60 Teile	Ultra Low Density Polyethylen (ULDPE) 60 Teile	Ultra Low Density Polyethylen (ULDPE) 60 Teile
Organosilan	VTMOS, 1,4 Teile	VTMOS, 1,4 Teile	---	---
Peroxid	DHBP 0,07 Teile	DHBP 0,07 Teile	---	---
Vernetzungs- katalysator	DBTL 0,005 Teile	DBTL 0,005 Teile	---	---
Zugfestigkeit $\sigma_{\max}$ (N/mm <sup>2</sup> )	15,3	13,8	9,5	9,9
Reißdehnung $\epsilon_{\max}$	389%	246%	523%	399%
komplexe Viskosität $\omega=100\text{s}^{-1}$ , 200°C	1500 Pas		500 Pas	
Spannungswert $\sigma(\epsilon=250\%, T=60^\circ\text{C})$	5,9 N/mm <sup>2</sup>		1,2 N/mm <sup>2</sup>	
$\sigma(\epsilon=250\%, T=100^\circ\text{C})$	3,8 N/mm <sup>2</sup>		nicht meßbar	
$\sigma(\epsilon=250\%, T=130^\circ\text{C})$	2,5 N/mm <sup>2</sup>		nicht meßbar	
Shore-Härte D	40	41	34	34
Ölquellung, ASTM3- Öl, 7d, 70°C	225%	350%	nicht meßbar	nicht meßbar
Druckverform- ungsrest, 70°C, 1d	70%		99%	

## Patentansprüche

1. Polymerwerkstoff mit einer über Silangruppen vernetzten Polyethylenkomponente, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerwerkstoff ein thermoplastischer, zweiphasiger Polymerwerkstoff mit einer kontinuierlichen, fließfähigen Polypropylenmatrixkomponente (A) ist, in welcher die vernetzte Polyethylenkom-



ponente (B) mikrodispers verteilt ist, daß die Polyethylenkomponente (B) ein VLDPE-Polymer mit einer Dichte  $\rho_{20^\circ\text{C}}$  im Bereich von 0,88 bis 0,91 g/cm<sup>3</sup> und/oder ein ULDPE-Polymer mit einer Dichte  $\rho_{20^\circ\text{C}}$  von 0,85 bis 0,88 g/cm<sup>3</sup> umfaßt und daß der Anteil der Polypropylenmatrixkomponente (A) weniger als 65 Gew.-% und der Anteil der Polyethylenkomponente (B) mindestens 35 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf den Gesamtpolymergehalt des Polymerwerkstoffs.

2. Polymerwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinkomponente (B) eine Molmassenverteilung  $M_w/M_n$  von 1,5 bis 3,0, vorzugsweise um 2,0, aufweist.

3. Polymerwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinkomponente (B) einen Gelgehalt von 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 60 bis 90 Gew.-%, aufweist.

4. Polymerwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinkomponente (B) eine mittlere Partikelgröße von 0,2 bis 2 µm aufweist.

5. Polymerwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) mit einem Anteil von mehr als 20 Gew.-% und die Komponente (B) mit einem Anteil bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 75 Gew.-%, bezogen auf den Polymeranteil des Werkstoffs enthalten ist.

6. Polymerwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrixkomponente (A) ausgewählt ist aus Polypropylen-Homopolymerisat, Polypropylen-Blockcopolymerisat oder Polypropylen-Randomcopolymerisat oder beliebigen Mischungen hiervon.

7. Polymerwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff weitere Additive, insbesondere Pigmente, Füllstoffe, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Metallionendesaktivatoren, Verarbeitungshilfsmittel und gegebenenfalls Weichmacher enthält.

8. Polymerwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinkomponente (B) durch die Zugabe von Radikalspendern, insbesondere organischen Peroxiden, und durch Zugabe von Organosilanen, insbesondere Vinyltrimethoxysilan und Vinyltriethoxysilan, silangefropft wurde.

9. Polymerwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die silangefropfte Polyolefinkomponente (B) im Zuge des Mischprozesses mit der Polypropylenkomponente (A) in einem zur Zerteilung der vernetzenden Polyolefinstruktur der Komponente (B) geeigneten Mischaggregat durch die Zugabe eines Agens zur Vernetzung der Silangruppen in dem Mischaggregat dynamisch vernetzt wurde.

10. Polymerwerkstoff nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Agens zur Vernetzung der silangefropften Polyethylen-Moleküle für die Hydrolysereaktion der Organosilangruppen notwendiges Wasser, gegebenenfalls Additive in Form höhersiedender Alkohole, insbesondere Glycerin, Ethandiol oder dergleichen, sowie gegebenenfalls für die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion geeignete Katalysatoren, insbesondere Organozinnverbindungen, wie z. B. DBTL, oder Säuren und Basen sowie gegebenenfalls Tenside als Emulgierhilfsmittel enthält.

11. Verfahren zur Herstellung eines Polymerwerkstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß einer festen Polypropylenkomponente (A) eine Polyethylenkomponente (B) in festem Zustand und bereits gemischt mit einem Silanpfropfungsreagens zudosiert wird, daß das so erhaltene Gemisch auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur der Polyethylenkomponente (B), jedoch unterhalb der Schmelztemperatur der Polypropylenkomponente (A) erwärmt wird, wobei die Polyethylenkomponente (B) einer selektiven Pfropfungsreaktion in der Schmelze unterworfen wird, und daß anschließend unter Zudosierung eines Vernetzungsagens die gepfropften Silangruppen unter fortgesetztem zerkleinerndem Mischen der Polyethylenkomponente (B) miteinander vernetzt werden, wobei die Temperatur der Mischung zuvor auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur der Polypropylenkomponente (A) erhöht wird, wobei die Vernetzungsreaktion mindestens bis zur Ausbildung einer morphologisch stabilen mikrodispersen Verteilung der Polyethylenkomponente (B) in der Polypropylen-Matrixkomponente (A) fortgesetzt wird.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---



FIG.1

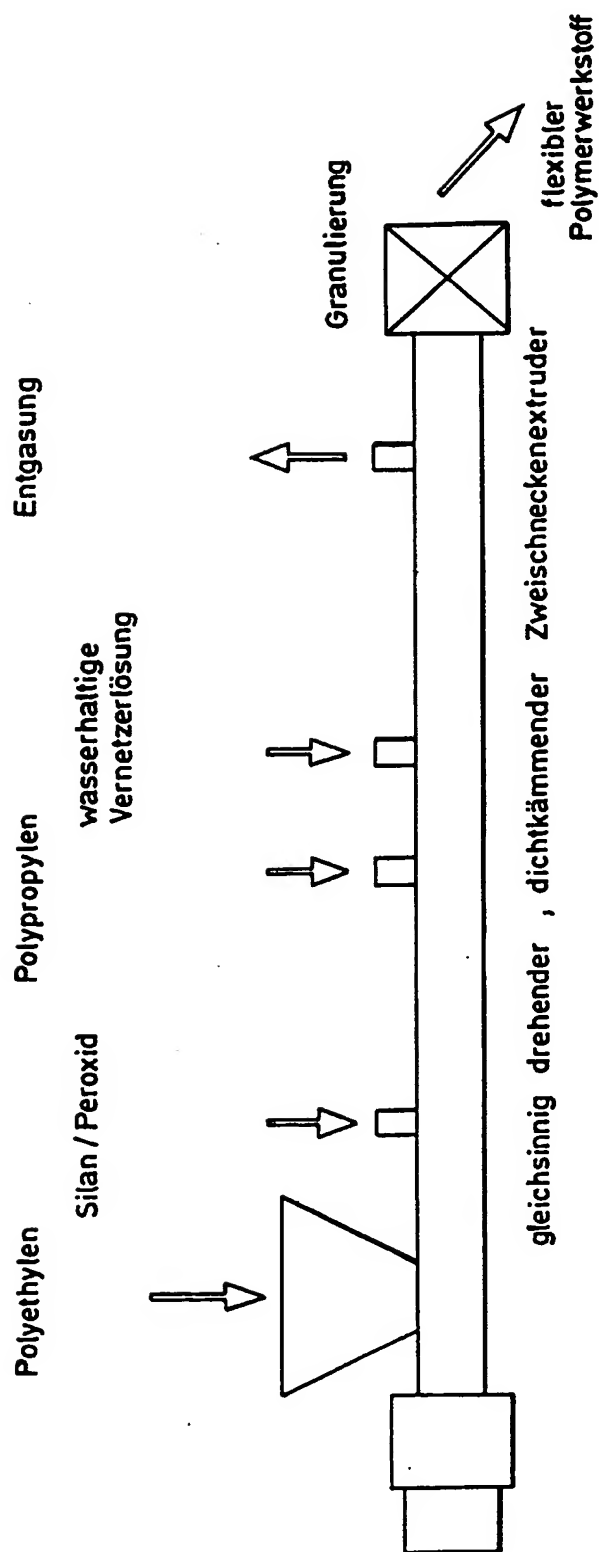
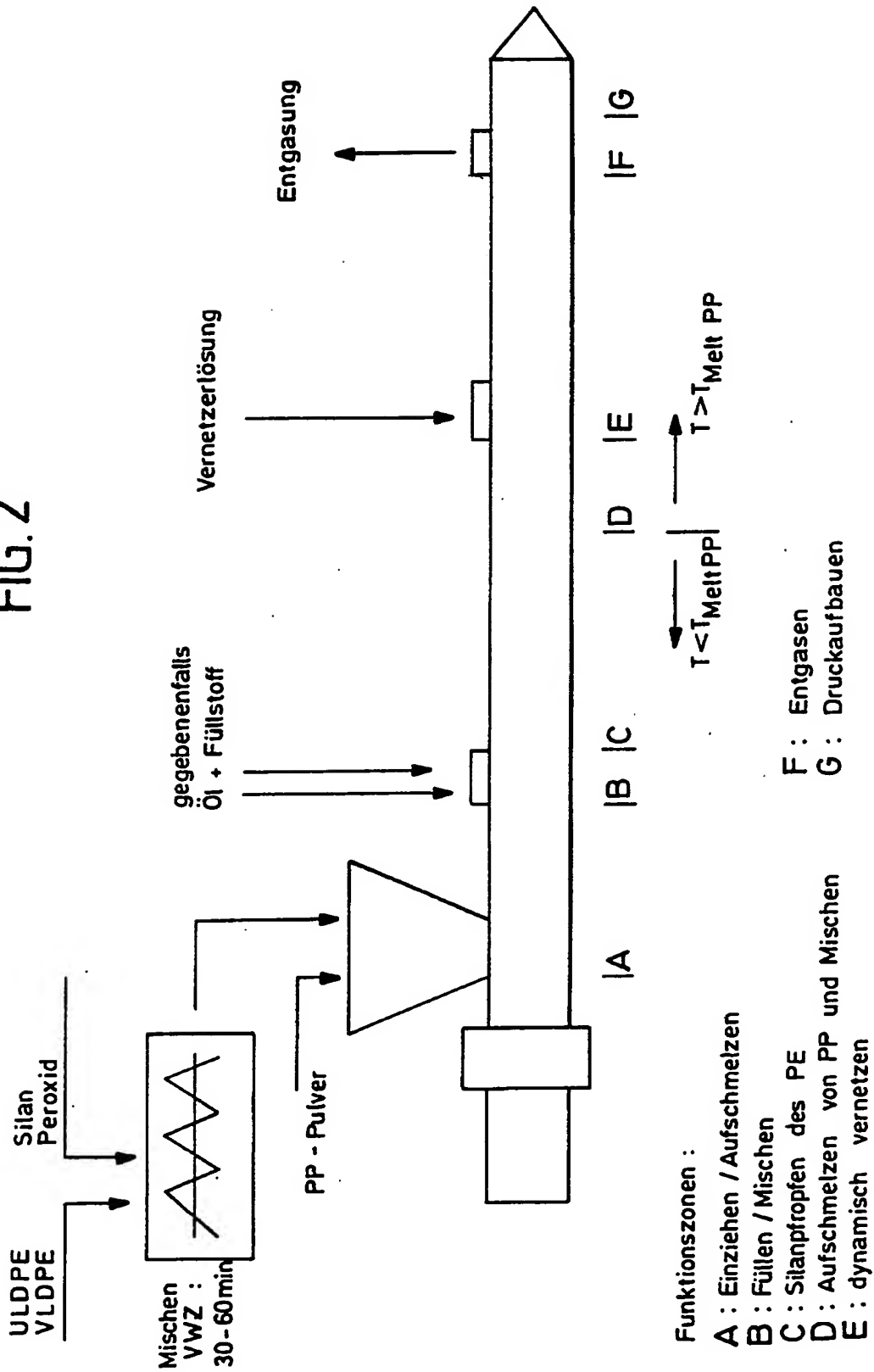


FIG. 2



**Federal Republic  
of Germany**

emblem

**German  
Patent Office**

**Disclosure  
DE 44 02 943 A1**

File No.: P44 02 943.8  
Application date: 1.2.94  
Disclosure date: 3.8.95

Int.Class.<sup>6</sup>:  
**C 08 L 23/10**  
C 08 L 23/26  
C 08 J 3/20  
B 29 B 7/48  
F 16 J 15/52  
// (C08L 23/10,23:12,  
23:14,53:00) (C08L 23/26,  
23:06) C08J 3/24, C08K 5/54,  
C08L 51:06 (C08F 255/02,  
230:08) B29D 23:22

**Applicant:**  
Bernhard Rustige GmbH & Co KG, 28195  
Bremen, DE

**Represented by:**  
Griessbach, D., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;  
Haecker, W., Dipl. Phys; Böhme, U., Dipl.  
Phys, Dr.rer.nat.;  
Beck, J., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;  
Wössner, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Patent attorneys, 70182 Stuttgart

**Inventor:**  
Fritz, Hans-Gerhard, Prof. Dr.-Ing, 73066  
Uhligen, DE; Anderlik, Rainer, 69121  
Heidelberg, DE; Thumm, Christiane,  
79639 Grenzach-Wyhlen, DE

Application for examination in accordance with Para. 44 of the German Patent Law is submitted.

#### Polymeric working material

It is proposed to have a polymeric working material wetted by a silanee-group polyethylene component for providing a cost-effective preparation of the working material in a highly flexible, thermoplastic workable form, so that the polymeric working material is distributed in a continuous, flow-capable polypropylene matrix component (A) in which the wetted polyethylene component (B) is micro-dispersed, so that the polyethylene component (B) contains a VLDPE-polymer with a density  $\varphi_{20^{\circ}\text{C}}$  ranging from 0.88 to 0.91 g/cm<sup>3</sup> and/or a ULDPE-polymer with density  $\varphi_{20^{\circ}\text{C}}$  ranging from 0.86 up to 0.88 g/cm<sup>3</sup>, and that the proportion of the polypropylene matrix component (A) is less than 65% by weight whereas the proportion of the polyethylene component (B) amounts at least to 20% by

weight, these proportions being relative to the total polymer contents of the two-phase polymeric working material.

### **Description**

The invention concerns a polymeric working material with a polyethylene component wetted by a silanee group.

The invention also specifies a process for the production of such polymeric working material.

Flexible two-phase thermoplastic polymeric working materials are now used in many technical applications, whereby typical rubber working materials are forced to go over directly from the raw material to the finished part on account of the limited recycling ability or because of the expensive production technology. Examples of such form-parts are folding bellows, sealing or other functional profiles, as well as sleeves made of such thermoplastic elastomers.

Many mass-production articles, from flexible hoses through cable insulation and consumer goods, in which highly flexible polymeric material is required, are now mostly produced from soft PVC. An essential drawback of these materials lies in that in order to provide the needed flexibility, sizable quantities of softeners must be added to the polyvinyl-chloride basic polymer. The diffusion of such softening additives out of the soft PVC can endanger health or in the case of motorcar use may cause fogging, i.e. darkening of the windshield, through exudation of such softeners. In addition, soft PVC as used in cables does not pass tests such as the hot-set test, because of its low softening temperature.

On the other hand, cable materials containing silanee-wetted polyethylene are known, which continue to fulfill the criteria at the higher temperatures required in the specifications for this application (such as the hot-set test) but also contain softeners (compare, e.g., DE-Osen 23 50 876, 22 55 116 and 24 06 844). The working material class of silanee-wetted polyethylene, even it has a good property profile still suffers from the drawback that in consequence of the silanee wetting, a 3-dimensional macromolecular space lattice is formed in the finished part, and hence the working material can no longer be re-melted. This means that the working material cannot be recycled.

Moreover, the production of this material, as well as its formation proves to be very much personnel and value-intensive, in consequence of its reactive extrusion.

In addition, alternatives to the soft PVC exist, consisting of a multiplicity of more flexible and thermoplastic workable polymeric materials, which come under the definition of "thermoplastic elastomers" (TPE). The drawback of these working materials, however, is their relatively high price and insufficient resistance to chemicals and mineral oils.

Other TPE working materials are known from European patent application EP 0 325 573A whereby the mixture contains, in addition to a polyolefin resin, also a synthetic rubber component.

The drawback of such working materials is in the first place their high price.

The present invention is concerned with the task of providing a cost-effective, highly flexible, thermoplastic working material, which avoids the aforesaid drawbacks of former-art materials.

This task, according to the invention, is accomplished by starting from a polymeric working material which is a thermoplastic, two-phase polymeric working material containing a continuous flowable polypropylene matrix component (A), in which the polyethylene component (B) is micro-dispersed, so that the polyethylene component (B) amounts to a VLDPE-polymer with a density  $\rho_{20^{\circ}\text{C}}$  in the range of 0.88 up to 0.99 g/cm<sup>3</sup> and/or an ULDPE-polymer with a density  $\rho_{20^{\circ}\text{C}}$  in the range of 0.85 up to 0.88 g/cm<sup>3</sup>, and whereby the proportion of the polypropylene matrix component (A) is less than 65% by weight and the proportion of the polyethylene component (B) is at least 20% by weight, these percentages referring to the total polymer contents of the two-phase polymeric working material. The acronyms VLDPE and ULDPE denote here and below Very Low Density Polyethylene and Ultra Low Density Polyethylene.

The polymeric working material according to the invention is prepared by dynamic silanee wetting of the polyethylene component (B) in the course of the mixing process of components (A) and (B), whereby during this mixing and wetting process high stresses (shear as well as normal stresses) are applied as well as high-speed deformation during a definite processing time, providing the desired dispersion and the micro-dispersed distribution of the wetted polyethylene component (B) (i.e., dynamic silanee wetting).

The thermoplastic, elastic polymeric working materials, which should be classed with the family of thermoplastic elastomers, show very good stiffness and elasticity values. In particular, it is important that the elastic polymeric working material according to the invention can be extruded to produce a smooth surface. At that, the negligible extrusion expansion which this material undergoes in the process is a great advantage. This particular property permits detailed and accurate production of profiles and other extrusions of complex geometry. Application of the polymeric working material according to the invention for cable envelopes, is highly practical, due to its outstanding form retention under heat. Through the wetting of the polyethylene phase it is possible to obtain an unlimited variety of polymeric working materials according to the invention, which resist the action of oils and chemicals. In all, the polymeric working material according to the invention shows very good resistance to chemicals. In addition, its price is significantly lower than that of TPE polymers now on the market, due to its low-cost initial components.

Particularly advantageous properties shows the polymeric working material according to the invention when the polyethylene component (B) has a molar mass proportion of  $M_w/M_n$  in the range of 1.5 up to 3.0, preferably 2.0.

Also preferred for optimum properties of the finished working material is a gel content of the polyethylene component (B) of 30 up to 95% by weight, preferably 60 up to 90% by weight.

The polyethylene component (B) should preferably have a mean particle size in the finished working material of 0.2 up to 2  $\mu\text{m}$ .

The preferred blends of component (A) and (B) have a proportion of the polypropylene matrix component (A) of 65 down to 20% by weight, whereas the polyolefin component (B) has a corresponding proportion of 35 up to 80% by weight, preferably 40 up to 75% by weight. These weight percentages are all referred to the total weight of the polymeric part of the finished polymeric working material.

The matrix component (A) should preferably be chosen out of the following: polypropylene homo-polymer, polypropylene-block-copolymer, or polypropylene random copolymer.

A polymeric working material according to the invention can contain, in addition to components (A) and (B), also other ingredients to improve certain particular properties. The polymeric working material according to the invention may also contain additives, in particular pigments, fillers, colorants, metal-ion deactivators, flame retardants, stabilizers, workability-improving materials and occasionally also plasticisers. At this point it must be emphasized, however, that in many applications the plasticiser component can be left out, without giving rise to inadequate elastic properties of the working material according to the invention.

The additives should be included in the polymeric working material according to the invention in accordance with the purpose of application.

The polyethylene component (B) is grafted with silane by the addition of radical donors, in particular organic peroxides, plus organic silanes, in particular vinyltrimethoxysilane or vinyltriethoxysilane. This silane grafting can take place before the polyethylene component is added to the polypropylene component, but also – as is shown below, in the presence of the polypropylene, whereby no splitting chain reactions of the polypropylene are observed in any significant scale.

The polymeric working material according to the invention is preferably obtained by dynamically mixing the silane-grafted polyethylene melt (component (B)) in the course of the mixing process with the polypropylene melt (the matrix component (A)) in a suitable mixer, with the addition of a specially-formulated agent, i.e. by exerting high stresses and deformation velocities to achieve wetting. The mixer used must be capable of breaking up the wetted polyethylene phase into a micro-disperse particle structure and distribute this uniformly within the polypropylene matrix.

For the wetting of the silane-grafted polyethylene molecules it is possible to make use of various wetting agents, but the preferred agent is a mixture of the water needed for the hydrolysis of methoxy or ethoxy groups, perhaps in the form of an additive of high boiling-point alcohols, in particular glycerin, ethandiol and the like, or of the catalysts needed for the hydrolysis and condensation reactions, in particular organic tin compounds, DBTL or various acids and bases, as well as tensides acting as emulsifiers.

In a particularly cost-effective production process the polyethylene component can be mixed with organic silane and a peroxide and then blended with the polypropylene powder (the matrix component A). This mixture can then be mixed in a single-stage

process, in the course of which it is brought to a temperature below the melting point of the propylene component, which will activate the organic silane grafting reaction without giving rise to undesirable splitting chain reactions in the polypropylene. This process concept requires the application of such organic peroxides which disintegrate at a temperature below that of the crystallite melting point of the polypropylene component (A) to paroxide radicals and initiate the polyethylene chain-activation, which finally enables VTMOs or VTEOS grafting. As the mixing process goes on, the temperature of the blended material rises above the melting point of the polypropylene, the wetting agent of silane groups is added and the polyethylene component (B) is dynamically wetted. Before exit of the blend from the mixing device this blend is degassed, in order to extract volatile reaction (splitting) products from the polymeric working material according to the invention and thus to prevent foaming of the polymeric working material as it comes out.

This means that by use of relatively simple preparation and mixing devices, such as e.g. twin-shaft mixers rotating in the same sense, polymeric working materials according to the invention may be produced in a single-step or single-stage process. Expensive cascade systems are not necessary.

These and other advantages of the invention are next described with reference to the drawings. The drawings show the following:

Fig. 1 shows a schematic diagram of the single-stage production process of flexible polymeric working material according to the invention;

Fig. 2 shows an alternative process, according to the invention, for production of thermoplastic, elastic two-phase polymeric working material according to the invention.

According to one embodiment of the invention, 65 down to 20% by weight of polypropylene, preferably polypropylene of low crystallinity, such as random copolymers, are applied. This polypropylene constitutes the matrix component (A). The other component consists of 35 up to 80% by weight of silane-grafted polyethylene of VLDPE and/or ULDPE type, or also a suitable polyethylene which has been polymerized together with organic silane. It is very important to make use of polyethylene materials which contain wettable functional organic silane groups in pre-determined quantity.

The organic silane ingredient, relative to the polyethylene, would preferably amount to 0.4 up to 4% by weight. Below a proportion of 0.4% by weight the polymeric working materials show insufficient heat resistance. Higher proportions than 4% by weight of organic silane are also possible, but provide practically no further improvement.

It is also possible to include additives such as flame retardants, pigments, improved working plasticisers, stabilizers, metal-ion deactivators or fillers, according to the additional properties required of the polymeric working material for the particular application.

The aforesaid proportions by weight of the polyethylene component and of the polypropylene component refer in each case to the total mass of the polymeric working material. In the production process, these components are melted and blended by a



suitable mixer. The polyethylene component (B) is dynamically wetted by the addition of water, water-yielding chemicals, minerals containing hydration water, water-filled zeolites, etc., so that a morphological structure is formed in which the silanee-wetted polyethylene phase is finally dispersed throughout the liquid thermoplastic polypropylene material. The polypropylene material forms the matrix, i.e. the continuous phase, in which the silanee-wetted dispersed or micro-dispersed polyethylene phase is embedded.

It is essential in the production process to carry out the wetting reaction dynamically, i.e. so that it is carried out during the mixing process under the action of high stresses and deformation velocities exerted on the mixed melt. Only in this way can a uniform distribution of the polyethylene phase be obtained throughout the polypropylene matrix. By the wetting of the dispersed polyethylene phase this phase is stabilized as it becomes distributed throughout the polypropylene matrix. A stable uniform blend of polyethylene and polypropylene phases is thus obtained.

The wetting of the polyethylene molecules and hence the increased viscosity of the polyethylene melt is due to the action of the water, supported by a catalyst system, such as dibutyl tin dilaurate (DBTL), on which hydrolysis and condensation takes place on the organic silanee molecules grafted on the polyethylene or intra-polymerized within the polyethylene. At high polyethylene proportions, in particular, only forced wetting during the mixing process can produce a stable phase morphology of finely dispersed polyethylene particles throughout the continuous polypropylene matrix. The wetting reaction fixes the polyethylene particle structure and the morphology of the thermodynamically incompatible polyethylene/polypropylene mixture is thereby stabilized. Coarser particles cannot then be formed by coalescence in the final working process.

This is in fact the most notable advantage of the thermoplastic, elastic polymeric working material according to the invention: the working material can be worked repeatedly, without losing any of its advantageous thermoplastic and elastic properties. This means, in particular, the advantage of recycleability of this working material.

The polyethylene to be used according to the invention, of VLDPE and/or ULDPE type should preferably have a very tight molar mass distribution and thus comprise only very small proportions of low molecular-weight polymeric chains. The silanee-grafted polyethylene can be produced by reactive extrusion of raw polyethylene material together with organic silanees and radical donors in a suitable extruder.

Particularly suitable are organic silanee types such as vinyltrimethoxysilane and vinyltriethoxysilane. Other organic silanees are naturally also suitable.

As radical donor having the function of initiating the polyethylene chain activation and the silanee grafting reaction, many different organic peroxides are suitable, in which peroxide break-up occurs above the softening temperature of the polyethylene used.

In particular, a process as shown in Fig. 2 whereby peroxides which are early starters and in particular provide a satisfactory reaction yield in the temperature range from 100 up to 140°C guarantee the yield of the grafting reaction. The choice of temperature

range from 100 up to 140°C for the grafting reaction insures that subsidiary reactions involving solid particles of the available polypropylene would be largely blocked.

The process indicated in Fig. 1 further involves radical donors such as the peroxides Dicumylperoxide (DCUP) and Dimethylhexane-t-butylperoxide (DHBP).

The silanee grafting of ULDPE or of VLDPE raw material, apart from twin worm extruders rotating in the same sense, can also be carried out, in other suitable mixing devices, provided they have sufficient mixing capability between the reacting chemicals and the polymer melt, such as heated internal mixers.

The polyethylene component (B), once the silanee grafting has been successfully completed, can also be blended with the polypropylene component (A) in a suitable dosage reactive extruder. Preferably this would be a twin-shaft mixer, rotating in the same sense, of close shearing action. Other suitable extruders such as those marketed under the name Buss-Ko are also suitable as well as other worm machines of sufficiently high mixing and uniformization capability.

The two components (A) and (B) are melted together, before being sprayed with water through an opening in the extruder in order to wet the silanee-grafted polyethylene material with the quantity of water required. The wetting of the silanee-grafted polyethylene gives rise to a hydrolysis and condensation reaction. In order to shorten the reaction time, it is recommended to add a wetting catalyst, such as dibutyl tin dilaurate (DBTL) or tin-octoat. These wetting catalysts can be emulsified with the added liquid. Moreover, the wetting reaction can also take place in the mixer by addition of other catalytic agents, which shift the pH-value of the wetting solution into the acid or the alkali region. Such suitable materials can be organic acids or amines.

The wetting can also be improved by the addition of high boiling-point alcohols, such as glycerin or ethandiol or the like, which increase the accommodation capability of the polar water-containing wetting emulsion into the non-polar polymer melt and also may reduce the vapor pressure in the mixer.

The selective wetting reaction of the silanee-grafted ULDPE and/or VLDPE takes place during the mixing and dispersion process in the reaction vessel. The wetting reaction is carried out as long as is needed to fix by wetting the polyethylene phase to establish the particle morphology, so that coalescence of discrete particles is no longer possible. The gel content of the polyethylene component is in most cases of decisive importance. The desired maximum values depend in the first place on the structural parameters of the chosen sort of polyethylene. According to the polyethylene structure, the gel contents may be between 60% and 95%. High gel content and a degree of wetting will improve the elasticity and the recycleability of the polymeric working materials produced according to the invention.

In carrying out the wetting reaction in a preferred mixing device having a closely chopping twin-shaft worms rotating in the same sense, volatile ingredients will be extracted from the polymer melt by a suction degassing device. Thereafter the polymer melt may be cooled and granulated and as such made ready for further processing for proof samples and production of form parts.

Fig. 1 shows a particularly effective, single-stage production process of the flexible polymeric working material according to the invention, by means of the block diagram of the extruder. The extruder here shown has two shafts rotating in the same sense and closely chopping, which are fed through a funnel with the polyethylene raw material, for example in granulated form. The reaction extruder pushes this material further to be mixed up with the grafting polymeric additive, consisting of organic silane and peroxide.

The necessary additives may be taken from the foregoing general type specification. The extruder section at which such additives are put in serves as a reaction zone for the silane grafting reaction, following which the polypropylene material together with the thermo-stabilizer are added by way of a side-chute. Following a mixing section, in which the two polymer melts are blended, wetting of the polyethylene molecules follows by covalent Si-O-Si bonds through the addition of water-containing wetting solution. Immediately before and during the wetting reaction, the silane-grafted polyethylene component is caused over a definite time-interval to undergo high stresses and deformation velocities to pass over into a micro-disperse phase, i.e. the component (B) then passes according to the invention of the polymeric working material into a form of very small discrete particles dispersed within the continuous polypropylene matrix. After termination of the wetting reaction, any volatile ingredients of the melt are extracted by a degassing suction device. The flexible flowing melt of polymeric working material which comes out is then granulated and ready for further working.

Fig. 2 shows another advantageous variant of the process, whereby the polyethylene material is separately mixed together with the grafting solution, consisting of peroxide and organic silane (parametric mixing and/or by diffusion) and then only added in gravimetric dosage to the polypropylene powder in a two-shaft worm extruder of the aforesaid kind.

It must be emphasized that the ULDPE and/or VLDPE granulate must be mixed in a tightly-closed mixer with the reaction chemicals to permit the silane grafting reaction to go on for 10 up to 60 minutes, preferably 30 up to 60 minutes, until properly mixed at the room temperature to allow the liquid reaction chemicals to diffuse completely into the polyethylene granulate particles. The polyethylene granulate particles thus imbibed are then added to the polypropylene powder and/or polypropylene granules through a funnel which leads them into the mixer consisting of closely chopping two-shaft worm mixer rotating in the same sense (see Fig. 2). In zone A the polyethylene component is melted, having its melting point (depending on type) between 60° and 100°C. The polypropylene component is not melted at the temperature established in this zone, but only distributed as filler in the polyethylene melt. In the next zone B, fillers and oil-thinners may also be added. Since the temperature is raised in the next stage, the polyethylene melt can then accept the silane grafting reaction through initiation of the disintegration of organic peroxides in zone C. It is essential for the success of this stage of the process that use is made of organic peroxides which definitely break up into radicals at the melting temperature of the polypropylene. By using an early-starter peroxide it is possible to secure that the silane grafting reaction is largely completed at the end of the passage through zone C. Suitable peroxides are for example Dibenzoylperoxide, Di-(2,4-Dichlorobenzoyl)-peroxide, t-Butylperoxy-(2-ethylhexyl)-carbonate, t-Butyl-perbenzoate or other peroxides, having a disintegration half-life into radicals at 150°C which is distinctly less than one minute and which are soluble in the

organic silane at room temperature, or that the fluids can be mixed with the organic silane, so that good absorption of the reacting chemicals is made possible by the polyethylene granulate or the polyethylene powder.

By means of this process it is for the first time possible to carry out in a polypropylene mixture initiation of silane grafting reaction by means of peroxide radicals, without involving the damaging subsidiary reaction of chain-splitting of the polypropylene molecules. The solid particles of propylene powder used in the grafting stage remain largely untouched by the reactions carried out.

In zone D according to Fig. 2 the extruder temperature is raised, so that the propylene component, too, is melted and intensively mixed with the silane-grafted polyethylene. This is followed by the conventional means of injecting water-containing wetting-mix dynamically initiating wetting reactions. In zones F and G gas is extracted from the polymer melt and the pressure on the working device is increased, as aforesaid, in order to overcome the instrumental resistance.

### **Material Formation Examples**

Table 1 lists the composition and properties of unwetted reference materials. Working materials no. 1 and no. 2 represent formation materials which are dynamically wetted according to the invention, having a polyethylene proportion of about 60% by weight. The exact composition is specified in Table 1. The proportion of water and of high boiling temperature alcohols are not included in the material composition, since these materials are again extracted in the degassing stage from the polymer melt. Suitable dosage of the wetting emulsion (water, alcohols, catalysts, emulsifier) lies in the range of 5 up to 50 g/kg TPE.

The results of the sample test show that the process according to the invention of dynamic silane wetting of the polyethylene component provides an enormous rise in stiffness compared to the reference sample. Comparison of working materials no. 1 and no. 3 at the same basic composition shows a rise in stiffness on the part of the material according to the invention to  $5.8 \text{ N/mm}^2$  or relative to the reference material, a rise of about 61%.

The wetted material falls somewhat short in respect of tear elongation. In a comparison of complex viscosity data the polymeric working material no. 1 showed a value threefold higher than the complex viscosity of reference working material no. 3. However, the polymeric working material no. 1 in extrusion experiments showed very smooth surface, and it should be noted that this material showed negligible extrusion expansion. The very slight extrusion expansion is an advantage, in particular when profiles of complex geometry and/or high mass content are to be produced.

Of high practical value, e.g. in application as cable-enveloping material, the heat resistance of the dynamically-wetted polymeric working material no. 1 is remarkable in comparison with the unwetted reference no. 3. The unwetted reference no. 3 showed at a temperature of  $60^\circ\text{C}$  and a stretching of 250% a residual stress value of only  $1.2 \text{ N/mm}^2$ . At temperatures of  $100^\circ\text{C}$  and of  $130^\circ\text{C}$  the test sample melted. The dynamically-wetted polymeric working material no. 1 reached even at a temperature of  $130^\circ\text{C}$  still a remarkable high stress value of  $2.5 \text{ N/mm}^2$  at 250% stretching, making it

suitable for applications which physically-mixed polyethylene/polypropylene materials of similar composition and soft-PVC working materials could not achieve as yet.

The hardness of the dynamically-wetted working materials no. 1 and no. 2 is, as expected, higher than that of the unwetted polymer mixtures. By wetting of the polyethylene phase unrestricted swelling of the polymer mixture is prevented. Swelling weight in the case of material no. 1 was limited to 225%, whereas the reference material no. 3 dissolved almost completely in the test oil. By means of application of higher crystallinity polypropylene types and higher proportions of the grafting reagents this swelling value can be further reduced much more.

In a relative assessment of the process descriptions according to Fig. 1 and Fig. 2, an advantage of the processing mode of Fig. 2 becomes apparent, since this single-stage process shows a remarkable reduction of production costs by avoiding the use of a second extruder and/or by shortening the length of the extruder. The mixing process shown in Fig. 2, in which the polyethylene granulate is mixed with the grafting chemicals to swell in the silane grafting reaction shows in addition a more uniform grafting reaction, in which fewer peroxide wetting positions are obtained as in the processing mode according to Fig. 1 with liquid dosage of the grafting reagents.

Table 1

Tested working material	1	2	3	4
PP-Component	Random co-polymer Vestolen P8400 Hüls AG, 40 parts	Block co-polymer PPH 1022 Hoechst AG, 40 parts	Random co-polymer Vestolen P8400 Hüls AG, 40 parts	Block co-polymer PPH 1022 Hoechst AG, 40 parts
PE-components	Ultra Low Density Polyethylene (ULDPE), 60 parts	Ultra Low Density Polyethylene (ULDPE), 60 parts	Ultra Low Density Polyethylene (ULDPE), 60 parts	Ultra Low Density Polyethylene (ULDPE), 60 parts
Organic silane	VTMOS 1.4 parts	VTMOS 1.4 parts	---	---
Peroxide	DHBP 0.07 parts	DHBP 0.07 parts	---	---
Wetting catalyst	DBTL 0.005 parts	DBTL 0.005 parts	---	---
Tensile strength $\sigma_{\max}$ (N/mm <sup>2</sup> )	15.3	13.8	9.5	9.9
Breaking elongation $\epsilon_{\max}$	389%	246%	523%	399%
Complex (..) viscosity $\omega=100\text{s}^{-1}$ , 200°C	1500 Pas		500 Pas	

Stress value $\sigma(\epsilon=250\%, T=60^\circ\text{C})$	5.9 N/mm <sup>2</sup>		1.2 N/mm <sup>2</sup>	
$\sigma(\epsilon=250\%, T=100^\circ\text{C})$	3.8 N/mm <sup>2</sup>		not measurable	
$\sigma(\epsilon=250\%, T=130^\circ\text{C})$	2.5 N/mm <sup>2</sup>		not measurable	
Shore hardness D	40	41	34	34
Oil swelling, ASTM3-Oil, 7d, 70°C	225%	350%	not measurable	not measurable
Residual pressure deformation, 70°C, 1d	70%		99%	

## Claims

1. Polymeric working material containing a polyethylene component wetted by a silanee group, **characterized in that** the polymeric working material is a thermoplastic, two-phase polymeric working material with a continuous flowable polypropylene matrix component (A) in which the wetted polyethylene component (B) is distributed as a micro-dispersion, whereby the polyethylene component (B) may be a VLDPE polymer with density  $\rho_{20^{\circ}\text{C}}$  in the range from 0.88 up to 0.91 g/cm<sup>3</sup> and/or a ULDPE polymer with a density  $\rho_{20^{\circ}\text{C}}$  from 0.85 up to 0.88 g/cm<sup>3</sup>, and that the proportion of the polypropylene matrix component (A) is less than 65% by weight and the proportion of the polyethylene component (B) is at least 35% by weight, referred in both cases to the total polymer content of the working material.
2. Polymeric working material according to Claim 1, **characterized in that** the polyolefin component (B) has a molar mass distribution  $M_w/M_n$  ranging from 1.5 up to 3.0, preferably about 2.0.
3. Polymeric working material according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the polyolefin component (B) has a gel content of 30 up to 95% by weight, preferably 60 up to 90% by weight.
4. Polymeric working material according to one of the Claims 1 to 3, **characterized in that** the polyolefin component (B) has a mean particle size of 0.2 up to 2  $\mu\text{m}$ .
5. Polymeric working material according to one of the Claims 1 to 4, **characterized in that** the matrix (A) has a proportion of over 20% by weight whereas component (B) has a proportion of up to 80% by weight, but preferably 40 up to 75% by weight, referred to the polymeric part of the working material.
6. Polymeric working material according to one of the Claims 1 to 5, **characterized in that** the matrix component (A) is chosen from homopolymerized polypropylene, block co-polymerized polypropylene or random co-polymerized polypropylene, or arbitrary mixtures of the above.
7. Polymeric working material according to one of the Claims 1 to 6, **characterized in that** the working material contains other additives, in particular pigments, fillers, dyes, flame retardants, stabilizers, metal-ion deactivators, working improvers and occasionally plasticisers.
8. Polymeric working material according to one of the Claims 1 to 7, **characterized in that** the polyolefin component (B) is silanee-grafted by addition of radical donors, in particular organic peroxides, and by addition of organic silanees, in particular Vinyltrimethoxysilane and Vinyltriethoxysilane.
9. Polymeric working material according to one of the Claims 1 to 8, **characterized in that** the silanee-grafted polyolefin component (B) becomes distributed in the polypropylene component (A) in the course of mixing in a suitable mixer, by dynamic addition of a silanee-group wetting agent which dynamically wets it in the mixer.



10. Polymeric working material according to Claim 9, **characterized in that** the silanee-grafted wetting agent of the polyethylene molecules contains the water required for the hydrolysis reaction of the organic silanee groups, whereby this additive can be a high boiling point alcohol, in particular glycerin, etandiol or the like, as well as catalysts suitable for the hydrolysis and condensation reaction, in particular organic tin compounds, such as DBTL, or acids and bases such as tensides acting as emulsifiers.

11. Process for production of polymeric working material according to one of the Claims 1 to 10, **characterized in that** a solid polypropylene component (A) is added to the polyethylene component (B) in the solid state and these are mixed together with a silanee-grafting reagent, whereby the obtained blend is heated to a temperature exceeding the melting temperature of the polyethylene component (B) but less than the melting temperature of the polypropylene component (A), and whereby the polyethylene component (B) undergoes a selective grafting reaction in the melt, and after finally a wetting agent is added, the grafted silanee group under on-going size reduction by mixing of the polyethylene component (B) are mutually wetted, and whereby the blend is first heated to a temperature exceeding the melting temperature of the polypropylene component (A), with the wetting reaction going on until the formation of a morphologically-stable micro-dispersed distribution of the polyethylene component (B) in the polypropylene matrix component (A).

---

two sheets of drawings

---

FIG. 1, legend, top, left to right:

Polyethylene; silanee/peroxide; polypropylene; water-containing wetting solution; degassing; granulation.

bottom, left to right:

Twin-worm extruder closely meshed, rotating in the same sense; flexible polymeric working material.

FIG. 2, legend, top, left to right:

ULDPE (below that) VLDPE; silanee peroxide; initial mixing: 30-60 min.; PP powder; if needed, oil + filler; wetting solution; degassing.

bottom:

Function zones:

A: intake/melting

B: filling/mixing

C: silanee grafting of the polyethylene

D: Melting of the polypropylene and mixing

E: Dynamic wetting

F: Degassing

G: Pressure increase

(5447)